

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-208033

(43)Date of publication of application : 26.07.1994

(51)Int.Cl.

G02B 6/12

G02B 1/04

(21)Application number : 05-019253

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 12.01.1993

(72)Inventor : SUGIYAMA TSUNETOSHI

TAKAHASHI MASAYUKI

SHIGEMOTO TAKEO

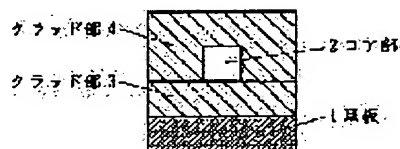
MORITA SHIGEJI

## (54) OPTICAL WAVEGUIDE ELEMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the optical waveguide element which is extremely excellent in a visible light to near IR region and more particularly light transmission characteristic and is excellent in heat resistance, moisture resistance, workability, etc., and the process for production of the optical waveguide element.

CONSTITUTION: At least one of a core part 2 or clad parts 3, 4 of this optical waveguide element are constituted of a thermoplastic resin and/or soluble polyimide resin which is a resin having norbornane skeleton and consisting essentially of an aliphatic structure and has  $\leq 0.4$  dB/cm transmission loss coefft. to visible light and near IR light and 1.4 to 1.7 refractive index. The process for production of the optical waveguide element is executed by stages for successively forming a resin film forming at least the core part 2 and a film consisting of a radiation sensitive material on the substrate 1 and irradiating the films with radiations, then subjecting the films to a silylation and/or gel-mill formation treatment and reactive etching treatment.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3350993

[Date of registration] 20.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-208033

(43)公開日 平成6年(1994)7月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 2 B 6/12	M	8106-2K		
	N	8106-2K		
1/04		8807-2K		

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平5-19253

(22)出願日 平成5年(1993)1月12日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 杉山 常俊

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 高橋 昌之

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 重本 建生

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光導波路素子

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 可視光から近赤外光領域、特に光伝送特性が極めて優れ、また耐熱性、耐湿性、加工性等にも優れた光導波路素子、並びに光導波路素子の製造方法を提供する。

【構成】 光導波路素子は、コア部あるいはクラッド部の少なくとも一方が、ノルボルナン骨格を有しかつ脂肪族構造を主体とする樹脂であって、可視光および近赤外光に対する透過損失係数が0.4dB/cm以下でかつ屈折率が1.4~1.7である熱可塑性樹脂および/または可溶性ポリイミド樹脂から構成される。光導波路素子の製造方法は、基板上に少なくともコア部を形成する該樹脂膜と放射線感応性材料からなる膜とを順次形成したのち、放射線を照射し、次いで、シリル化および/またはゲルミル化処理と反応性イオンエッチング処理とを行う工程を経る。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にコア部またはコア部とクラッド部とを有する光導波路素子において、前記コア部あるいはクラッド部の少なくとも一方を、ノルボルナン骨格を有しかつ主鎖の50～100重量%が脂環族構造からなる樹脂であって、可視光から近赤外光までの波長に対する透過損失係数が0.4 dB/cm以下でかつ屈折率が1.4～1.7である熱可塑性樹脂および／または可溶性ポリイミド樹脂から構成した光導波路素子。

【請求項2】 基板上に、少なくともコア部を形成する可視光から近赤外光までの波長に対する透過損失係数が0.4 dB/cm以下でかつ屈折率が1.4～1.7である樹脂膜と放射線感応性材料からなる膜とを順次形成したのち、前記放射線感応性材料からなる膜に対して、所定パターン形状に放射線を照射し、次いで、シリル化処理および／またはゲルミル化処理と反応性イオンエッチング処理とを行うことにより、コア部を形成する工程を経て、基板上にコア部またはコア部とクラッド部とを有する光導波路を形成することを特徴とする光導波路素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、コア部あるいはクラッド部の少なくとも一方がノルボルナン骨格を有する特定樹脂からなる光導波路素子、並びに光導波路素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】光は情報伝送媒体として、同時に多量の信号を伝播できること、電磁波ノイズの影響を受けないこと等の優れた特性を有するものであり、近年の光通信・光情報処理技術における発展は目覚ましく、その一環として、光機能素子間を光導波路で接続した光導波路素子の開発・改良および用途開発が強く推し進められている。そして光導波路材料の面からみると、① 通信、情報処理に用いられる光の波長領域における光損失が低いこと、② コア部（高屈折率）とクラッド部（低屈折率）との屈折率差の形成が容易であること、③ 加工が容易であること、④ 軽量であること等に加えて、光通信・光情報処理技術のFA、自動車、飛行機等への用途拡大を意図して、⑤ 耐熱性、耐湿性等の環境安定性も要求されるに至っている。従来、このような光導波路材料としては、石英ガラス、半導体、 $\text{LiNbO}_3$ 等の無機材料のほか、有機高分子材料も検討されている。これらのうち、石英ガラスに代表される非晶質誘電体は、光伝送損失が小さく、また $\text{TiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 等のドーピングによる屈折率制御や、熔融、気相処理等による加工が可能であり、しかも光ファイバーとの接続性も良い等の利点を有しており、光導波路材料として広く利用されている。しかしながら、非晶質誘電体は加工温度が高く、また、屈折率制御のためのドーピング、真空プロセス、熱拡散等の操

2

作が複雑であり、光導波路素子の生産性の面で難点がある。他方、有機高分子材料としては、ポリカーボネート(PC)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリスチレン等の樹脂が使用されており、これらの樹脂は、可撓性が高く、真空プロセス、熱拡散等の操作が不要で、また薄膜および厚膜の形成が容易であり、しかもリソグラフィーに代表される光化学反応を利用したパターン形成が可能であるとともに、文献(Kurokawa et al., Applied Optics, 19, 3124 (1980))に摘示されているように、コア部とクラッド部との両方を空気中かつ低温で加工することができる等の長所を有している。しかしながら、従来光導波路材料として使用されているPC、PMMA等の樹脂では、一般に可視光から近赤外光までの波長領域における光透過性が低く、特に光通信に使用される波長領域(例えば1.3  $\mu\text{m}$ や1.55  $\mu\text{m}$ )の近赤外レーザーに対しては、光伝送損失が大ききという問題があった。そこで、これらの樹脂の光伝送損失を改善する方法として、樹脂中の水素原子をフッ素等のハロゲン原子や重水素原子で置換することが提案されており(例えば戒能俊邦ら、高分子論文集、42、257 (1985))を参照)、特に重水素化したPMMAは低光伝送損失の材料であるが、前記光通信波長領域における光伝送損失は依然として無視できないレベルにある。しかも、重水素化したPMMAは吸湿性が高く、高湿度環境下では、水の $\alpha$ 基振動による光伝送損失が問題となり、また前記したようなハロゲン化樹脂や重水素化樹脂では、全般的に耐熱性が十分ではなく、100℃以下の熱履歴でも、経時的にコア部の変形をきたし、光伝送損失が大きくなる等の問題もある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、コア部あるいはクラッド部の少なくとも一方がノルボルナン骨格を有する特定樹脂から構成され、可視光から近赤外光領域における光伝送特性が極めて優れるとともに、耐熱性、耐湿性、加工性等にも優れた光導波路素子、並びに光導波路素子の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、第1に、基板上にコア部またはコア部とクラッド部とを有する光導波路素子において、前記コア部あるいはクラッド部の少なくとも一方を、ノルボルナン骨格を有しかつ主鎖の50～100重量%が脂環族構造からなる樹脂であって、可視光から近赤外光までの波長に対する透過損失係数が0.4 dB/cm以下でかつ屈折率が1.4～1.7である熱可塑性樹脂および／または可溶性ポリイミド樹脂から構成した光導波路素子(以下、「第1発明」という。)からなり、

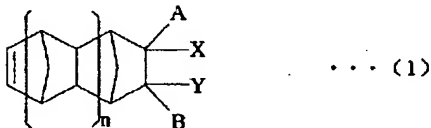
【0005】本発明の要旨は、第2に、基板上に、少な

3

くともコア部を形成する可視光から近赤外光までの波長に対する透過損失係数が0.4 dB/cm以下でかつ屈折率が1.4~1.7である樹脂膜と放射線感応性材料からなる膜とを順次形成したのち、前記放射線感応性材料からなる膜に対して、所定パターン形状に放射線を照射し、次いで、シリル化処理および/またはゲルミル化処理と反応性イオンエッチング処理とを行うことにより、コア部を形成する工程を経て、基板上にコア部またはコア部とクラッド部とを有する光導波路を形成することを特徴とする光導波路素子の製造方法（以下、「第2発

明」という。）からなる。  
 【0006】以下、本発明を詳細に説明するが、これにより、本発明の目的、構成および効果が明確になるであろう。次に、第1発明の光導波路素子について説明する。第1発明において使用される熱可塑性樹脂（以下、「ノルボルナン系樹脂（A）」という。）としては、例えば下記式（1）で表されるノルボルネンまたはその誘導体（以下、これらをまとめて「ノルボルネン系単量体」という。）の単独重合体または共重合体（以下、これらをまとめて「ノルボルナン系樹脂（a）」という。）を挙げることができる。

【化1】

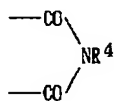


〔式（1）において、nは0~2の整数であり、A、B、XおよびYは相互に同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の炭化水素基、炭素数1~10のハロゲン化炭化水素基、 $-(C_xH_x)COOR^1$ 基、 $-(C_xH_x)OCOR^1$ 基、 $-(C_xH_x)OR^1$ 基、 $-(C_xH_x)CN$ 基、 $-(C_xH_x)CONR^1$ 基もしくは $-(C_xH_x)W$ 基を示すか、またはXとYとが結合して

【化2】



【化3】



もしくは単環状あるいは多環状のアルキレン基を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は相互に同一でも異なってもよく、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基または炭素数1~20の重水素化炭化水素基を示し、Wは $-Si(R^5)_p(R^6)_{3-p}$ 基（ここで、 $R^5$ は炭

4

素数1~10の炭化水素基、炭素数1~10のハロゲン化炭化水素基または炭素数1~10の重水素化炭化水素基を示し、複数存在する $R^5$ は相互に同一でも異なってもよく、 $R^6$ はハロゲン原子、 $-OCOR^7$ または $-OR^7$ （但し、 $R^7$ は炭素数1~10の炭化水素基、炭素数1~10のハロゲン化炭化水素基または炭素数1~10の重水素化炭化水素基を示す。）、複数存在する $R^6$ は相互に同一でも異なってもよく、pは0~3の整数である。）を示し、xは0~10の整数である。）ノルボルネン系単量体には複数の立体異性体が存在するが、それらのいずれをも使用することができる。

【0007】ノルボルナン系樹脂（a）においては、基A、B、XおよびYのうちの少なくとも1つが極性基であることが、基板とコア部、コア部とクラッド部等の密着性を高める点で好ましい。また、該極性基は前記 $-(C_xH_x)COOR^1$ 基であることが、高い耐熱性と低い吸湿性とを兼備することができる点でより好ましく、特に $-(C_xH_x)COOR^1$ 基がノルボルネン系単量体1分子当たり1個存在することが、ノルボルナン系樹脂（a）の高い耐熱性を維持しつつ吸湿性が低くなる点で好ましい。

【0008】また、前記 $-(C_xH_x)COOR^1$ 基において、xの値が小さいほど、ノルボルナン系樹脂（a）の耐熱性が高くなる点で好ましく、さらにはx=0であることが、ノルボルネン系単量体の合成および樹脂の特性上好ましい。

【0009】また、前記 $-(C_xH_x)COOR^1$ 基において、 $R^1$ の炭素数が多いほどノルボルナン系樹脂（a）の吸湿性が低くなるが、樹脂の耐熱性とのバランスの点から、 $R^1$ は、炭素数1~4の（ハロゲン化）鎖状炭化水素基、または炭素数5以上の単環状あるいは多環状の（ハロゲン化）環状炭化水素基であることが好ましい。特に好ましい $R^1$ は、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基等である。

【0010】さらに、ノルボルネン系単量体において、前記 $-(C_xH_x)COOR^1$ 基が結合した炭素原子に、炭素数1~10の（ハロゲン化）炭化水素基が同時に結合していることが、ノルボルナン系樹脂（a）の耐熱性を損なうことなく吸湿性を低下させる点で好ましい。このような（ハロゲン化）炭化水素基としては、特にメチル基およびエチル基が、単量体の合成が容易である点で好ましい。

【0011】ノルボルネン系単量体において、n=0である単量体は、ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンまたはその誘導体（以下、これらをまとめて「BCH」と略称する。）を表すが、ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの誘導体としては、例えば5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-フェノキシカルボニルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテ

ン、5-ブトキシカルボニル-6-フェニルピシクロ  
 [2.2.1]-2-ヘブテン、5、6-ジメトキシカルボ  
 ニルピシクロ [2.2.1]-2-ヘブテン、5-シクロヘキシ  
 ルカルボニルピシクロ [2.2.1]-2-ヘブテン、5-メ  
 チル-5-シクロヘキシカルボニルピシクロ [2.2.1]  
 -2-ヘブテン、5-カルボキシピシクロ [2.2.1]-2  
 -ヘブチルピシクロ [2.2.1]-2-ヘブテン、5-メチ  
 ル-5-カルボキシピシクロ [2.2.1]-2-ヘブチルピ  
 シクロ [2.2.1]-2-ヘブテン、5-カルボキシトリシ  
 クロ [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] -8-デシルピシクロ [2.2.1]-2  
 -ヘブテン、5-メチル-5-カルボキシトリシクロ  
 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] -8-デシルピシクロ [2.2.1]-2-ヘ  
 ブテン、5-アセトキシピシクロ [2.2.1]-2-ヘブテ  
 ン、5-シアノピシクロ [2.2.1]-2-ヘブテン、5-  
 メチル-5-シアノピシクロ [2.2.1]-2-ヘブテン、  
 6-メチル-5-シアノピシクロ [2.2.1]-2-ヘブテ  
 ン、5、6-ジメチル-5、6-ジシアノピシクロ [2.  
 2.1]-2-ヘブテン、5-カルバモイルピシクロ [2.2.  
 1]-2-ヘブテン、5-クロロピシクロ [2.2.1]-2-  
 ヘブテン、5-クロロ-5-メチルピシクロ [2.2.1]-  
 2-ヘブテン等を挙げることができる。

【0012】これらのBCHのうち、特に好ましい化  
 合物は、5-メトキシカルボニルピシクロ [2.2.1]-2-  
 ヘブテン、5-エトキシカルボニルピシクロ [2.2.1]-  
 2-ヘブテン等である。

【0013】また、前記ノルボルネン系単量体にお  
 いて、n=1である単量体は、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.  
 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセンまたはその誘導体（以下、これら  
 をまとめて「TCD」と略称する。）を表すが、テトラ  
 シクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセンの誘導体とし  
 ては、例えば8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.  
 4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-エトキシカルボ  
 ニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、  
 8-ブロボキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-ブトキシカルボニルテトラ  
 シクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-フェノ  
 キシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-  
 ドデセン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラ  
 シクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-メチル  
 -8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-メチル-8-ブロボキシカル  
 ボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、  
 8-メチル-8-ブトキシカルボニルテトラシクロ  
 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-アセトキシテ  
 ラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-シ  
 アノテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、  
 8-メチル-8-シアノテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、9-メチル-8-シアノテトラ  
 シクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-クロロ  
 テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-

メチル-8-クロロテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-  
 3-ドデセン、8-ジブロボロボキシカルボニルテト  
 ラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8、8、  
 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシク  
 ロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、8-エチリデン  
 -テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン等を  
 挙げることができる。

【0014】これらのTCDのうち、特に好ましい化  
 合物は8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ  
 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセンである。

【0015】第1発明においては、BCHおよびTCD  
 それぞれについて、単独でまたは2種以上を混合して使  
 用することができ、またBCHとTCDとを併用するこ  
 とができる。

【0016】ノルボルナン系樹脂(a)は、1種以上の  
 ノルボルネン系単量体のみからなる重合体（以下、「ノ  
 ルボルナン系単独重合体」という。）でも、また、1種  
 以上のノルボルネン系単量体と1種以上の他の共重合可  
 能な単量体（以下、「共単量体」という。）との共重合  
 体（以下、「ノルボルナン系共重合体」という。）でも  
 よい。

【0017】前記共単量体としては、例えばトリシクロ  
 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-8-デセン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-  
 3-デセン、トリシクロ[6.2.1.0<sup>2,6</sup>]-9-ウンデセ  
 ン、トリシクロ[6.2.1.0<sup>2,6</sup>]-4-ウンデセン、ペンタ  
 シクロ[6.5.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-ペンタデセン、  
 ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-11-ペンタデ  
 セン、ペンタシクロ[6.6.1.1<sup>2,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘ  
 キサデセン等のポリシクロアルケン類等のほか、シクロ  
 ブテン、3-メチルシクロブテン、シクロペンテン、3  
 -メチルシクロペンテン、シクロオクテン、シクロペン  
 タジエン、1、5-シクロオクタジエン、1、5、9-  
 シクロドデカトリエン、シクロオクタテトラエン等のシ  
 クロオレフィン類、 $\alpha$ 、 $\omega$ -不飽和ジオレフィン類、ア  
 セチレン類等を挙げることができる。これらの共単量体  
 のうち、ポリシクロアルケン類は、一般にノルボルナン  
 系共重合体中において脂環族構造の主鎖を形成する  
 が、シクロオレフィン類、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジオレフィン類およ  
 びアセチレン類から形成される主鎖は、脂環族構造をと  
 らない。これらの共単量体を適切に選択使用すること  
 により、ノルボルナン系樹脂(a)の特性を適宜に調節す  
 ることができる。

【0018】即ち、ノルボルナン系樹脂(a)のガラス  
 転移点が低く、例えば100℃以下であり、耐熱性が不  
 十分となる場合には、ノルボルネン系単量体を前記ポリ  
 シクロオレフィン類と共重合することにより、ノルボル  
 ナン系樹脂(a)の吸湿性を低下させるとともに、ガラ  
 ス転移点を上げることができる。

【0019】また、ノルボルナン系樹脂(a)のガラス  
 転位点が樹脂の熱分解温度に近いかそれより高い場合に

は、ノルボルネン系単量体を前記シクロオレフィン類と共重合することにより、ノルボルナン系樹脂(a)のガラス転位点を、溶融下で容易に成形できる温度にまで下げることができる。

【0020】前記共単量体の使用量は、ノルボルナン系共重合体中の脂環族構造が主鎖の50重量%以上となる範囲内で適宜調節される。

【0021】さらに、ノルボルネン系単量体は、生成する重合体が第1発明における所要の要件を満たす限りでは、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネン、ポリベンテナマー等の重合体主鎖に炭素-炭素不飽和結合を有する不飽和炭化水素系ポリマーと共重合させることもできる。この場合、第1発明における「主鎖の50~100重量%が脂環族構造からなる」という規定は、ノルボルネン系単量体から形成される分子鎖(前記共単量体と共重合させた分子鎖を含む。)および前記不飽和炭化水素系ポリマーの分子鎖をともに主鎖と考えたとき、当該主鎖の合計量の50~100重量%が脂環族構造からなることを意味する。

【0022】ノルボルナン系単独重合体およびノルボルナン系共重合体は、いわゆるメタセシス触媒を用いる重合(メタセシス重合)により製造することができる。前記メタセシス触媒としては、例えば(a)周期律表IV~VIII属遷移金属の化合物および(b)周期律表IA、IIA、IIB、IIIA、IVAあるいはIVB属金属の炭素-金属結合を有する有機金属化合物、フェニルジアゾメタン、ジアゾ酢酸エチル等の共触媒からなる触媒を挙げることができる。

【0023】前記(a)成分としては、W、Mo、Ti、Ta、RuまたはReの化合物が好ましく、それらの例としては、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物等が挙げられ、具体的には、 $WCl_6$ 、 $MoCl_5$ 、 $WCl_5$ 、 $(OC_2H_5)_2$ および $Mo(OC_2H_5)_2Cl_3$ を例示することができる。

【0024】また前記(b)成分としては、例えば $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2Al$ 、 $(n-C_4H_9)_3Al$ 、 $(iso-C_4H_9)_3Al$ 、 $(n-C_6H_{13})_3Al$ 、 $(n-C_8H_{17})_3Al$ 、 $(C_6H_5)_3Al$ 、 $(CH_3)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $CH_3AlCl_2$ 、 $C_2H_5AlCl_2$ 、 $(CH_3)_3Al_2Cl$ 、 $(C_2H_5)_3Al_2Cl$ 、 $(C_2H_5)_2AlH$ 、 $(iso-C_4H_9)_2AlH$ 、 $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ 、 $(C_2H_5)_2AlCN$ 等を挙げることができる。また、これらの(b)成分は、相互に反応して前記各化合物を生成する2種以上の成分の混合物として使用することもできる。

【0025】前記(a)成分と(b)成分との量的関係は、金属原子比として、(a):(b)が、通常、1:1~20であり、好ましくは1:2~10である。

【0026】前記(a)成分と(b)成分とからなるメタセシス触媒は、ノルボルネン系単量体の重合および共

重合において高い活性を有するものであるが、さらに(c)活性化剤を配合することにより、触媒活性をより一層改善することができる。

【0027】このような(c)成分としては、例えば下記の化合物等を挙げることができる。

水; 酸素; 単体ホウ素、 $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、 $B(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $BF(OC_2H_5)_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$ 等のホウ素化合物;  $Si(OC_2H_5)_4$ 等のケイ素化合物; アルコール類; ハイドロパーオキシド類; パーオキシド類; アルデヒド、ケトン等のカルボニル化合物、またはその重合体; エチレンオキシド、エピクロロヒドリン、オキセタン等の環状エーテル類; N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類; アニリン、モルホリン、ピペリジン等のアミン類; アゾベンゼン等のアゾ化合物; N-ニトロソジメチルアミン、N-ニトロソジフェニルアミン等のN-ニトロソ化合物; トリクロロメラミン、N-クロロスクシンイミド、フェニルスルフェニルクロリド等のN-Cl基またはS-Cl基含有化合物。

【0028】前記(a)成分と(c)成分との量的関係は、両成分の組合せによって極めて多様に変化するため一律には規定できないが、一般的には、モル比として、(a):(c)が、通常、1:0.005~10であり、好ましくは1:0.05~1である。

【0029】メタセシス重合により製造されるノルボルナン系単独重合体およびノルボルナン系共重合体の分子量は、触媒の種類と濃度、重合温度、重合溶媒の種類と量、単量体濃度等を制御することにより調節することも可能であるが、さらに好ましくは、 $\alpha$ -オレフィン類、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジオレフィン類、アセチレン類等の分子内に少なくとも1つの炭素-炭素不飽和結合を有する化合物、塩化アリル、酢酸アリル、トリメチルアリロキシシラン等の極性アリル化合物等の分子量調節剤を、適量添加することにより調節することができる。

【0030】メタセシス重合に使用される重合溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等のアルカン類; シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類; ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類; クロロブタン、ブロモヘキサン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブromid、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類; 酢酸エチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0031】また、ノルボルナン系樹脂(a)は、水素添加物として使用することもできる。その水素添加反応は、通常のアレフィン性不飽和化合物の水素添加反応に用いられている水添触媒を使用して実施することができる。

【0032】前記水添触媒のうち、不均一系触媒としては、例えばパラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウム等の金属触媒を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニア等の担体に担持させたものが挙げられる。

【0033】また、均一系触媒としては、例えばナフテン酸コバルト／トリエチルアルミニウム系、ニッケルアセチルアセトネート／トリエチルアルミニウム系、オクテン酸コバルト／*n*-ブチルリチウム系、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド系、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム等が挙げられる。

【0034】水素添加反応は、通常、常圧～300気圧、好ましくは3～150気圧の水素ガス雰囲気下において、通常、0～180℃、好ましくは20～150℃の温度で実施することができる。

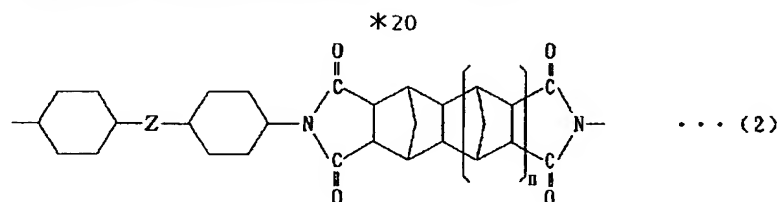
【0035】水素添加率は、通常、50%以上であり、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上である。このようにしてノルボルナン系樹脂(a)を水素添加することにより、その熱安定性や耐候性をさらに改善することができる。

\*【0036】前記したようなノルボルナン系樹脂(A)は、熱可塑性を有し、また溶剤にも可溶であるので、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により、膜状に容易に成形することができる。

【0037】なお、第1発明において使用されるノルボルナン系樹脂(A)およびその製造方法については、例えば特公昭57-8815号公報、特開昭60-168708号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報、特開昭63-145324号公報、特開昭63-264626、公報、特開平1-240517号公報、特開平2-133413号公報等にも記載されている。

【0038】また、第1発明において使用される可溶性ポリイミド樹脂(以下、「ノルボルナン系樹脂(B)」という。)としては、例えば下記式(2)で表される少なくとも1種の繰返し単位を有する樹脂(以下、「ノルボルナン系樹脂(b)」という。)を挙げることができる。

【化4】



〔式(2)において、*n*は0または1であり、Zは-CqHq-基(ここで、*q*は0～4の整数である。)、-O-基、-S-基、-CO-基または-C(R<sup>q</sup>)(R<sup>q</sup>)-基(ここで、R<sup>q</sup>およびR<sup>q</sup>は相互に同一でも異なってもよく、低級アルキル基を示す。)を示す。〕

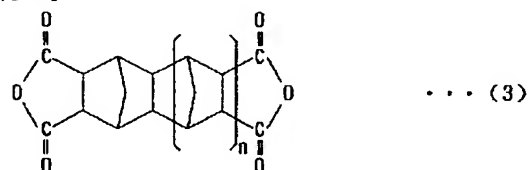
【0039】式(2)において、Zの-CqHq-基としては、例えば単結合(*q*=0)、メチレン基(*q*=1)、エチレン基(*q*=2)、トリメチレン基(*q*=3)、テトラメチレン基(*q*=4)等を挙げることができ、また-C(R<sup>q</sup>)(R<sup>q</sup>)-基におけるR<sup>q</sup>およびR<sup>q</sup>としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等を挙げることができる。

【0040】ノルボルナン系樹脂(b)は、式(2)に対応する脂環式テトラカルボン酸無水物と脂環式ジアミンとを反応させ、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸を調製したのち、該ポリアミド酸を脱水閉環することにより製造することができる。

【0041】前記脂環式テトラカルボン酸無水物は、下記式(3)で表される。ここで、*n*=0の化合物は、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物(以下、「BCHTA」という。)を表し、また*n*=1の化合物は、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン-3,4,8,9-テトラカルボン酸二

無水物(以下、「TCDTA」という。)を表す。

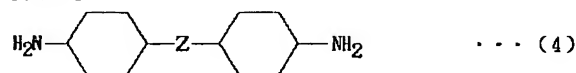
【化5】



BCHTA、TCDTAには複数の立体異性体が存在するが、それらのいずれをも使用することができ、またBCHTA、TCDTAは、それぞれ単独で使用しても両者を併用してもよい。

【0042】前記脂環式ジアミンは、下記式(4)で表される。

【化6】



【0043】式(4)で表される脂環式ジアミンの具体例としては、4,4'-ビス(シクロヘキシルアミン)、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4,4'-エチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4,4'-トリメチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4,4'-テトラメチレンビス(シクロヘキシ



ルアミン)、4, 4'-ビス(アミノシクロヘキシル)エーテル、4, 4'-ビス(アミノシクロヘキシル)スルフィド、4, 4'-ビス(アミノシクロヘキシル)ケトン、4, 4'-ジメチルメチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4, 4'-メチルエチルメチレンビス(シクロヘキシルアミン)等を挙げることができる。これらの脂環式ジアミンは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0044】また、ノルボルナン系樹脂(b)は、場合により他のポリアミド単位および/または他のポリイミド単位をさらに含有することができる。この場合の前記式(2)で表される繰返し単位の好ましい含有率は、前記他のポリアミド単位あるいは他のポリイミド単位から形成される主鎖構造、ノルボルナン系樹脂(b)の所望の特性等により一概に規定することはできないが、通常、80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。式(2)で表される繰返し単位の含有率が80モル%未満の場合は、第1発明の所期の効果を達成することが困難となる場合がある。

【0045】前記ポリアミド酸溶液の調製に際しては、前記脂環式テトラカルボン酸無水物と前記脂環式ジアミンとを、適当な溶媒中で、脂環式テトラカルボン酸無水物1モル当たり脂環式ジアミン0.8~1.2モルの割合で反応させる。その際の反応条件は適宜選定されるが、脂環式テトラカルボン酸無水物および脂環式ジアミンの濃度が、両者の合計重量として、全溶液重量に対して、通常、1~50重量%、好ましくは2~30重量%であり、反応温度が、通常、150℃以下、好ましくは0~120℃であり、反応時間は、通常、1~200時間である。

【0046】ノルボルナン系樹脂(b)を製造する場合、その分子量は主にポリアミド酸の分子量によって決定され、そしてポリアミド酸の分子量は、例えば、反応温度が高いほど、また反応系の含水率が低いほど大きくなる。したがって、ノルボルナン系樹脂(b)の分子量は、前記ポリアミド酸溶液の調製時における反応温度、反応系の含水率等を制御することにより調節することができる。

【0047】前記ポリアミド酸の調製に使用される溶媒としては、脂環式テトラカルボン酸無水物および脂環式ジアミンを溶解する不活性な溶媒、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；フェノール、クロロフェノール、クレゾール等のフェノール類；ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル等の非プロトン系極性溶媒等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、前記溶媒には、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジオキサン等のエーテル類等の貧溶媒を適量添加することもできる。

【0048】次いで、前記のようにして調製されたポリアミド酸を脱水閉環して、ポリイミド構造を形成させる。このポリアミド酸の脱水閉環方法としては、例えば(i)ポリアミド酸を溶液中で加熱する方法、(ii)閉環剤を用いてポリアミド酸を脱水閉環する方法(化学的閉環法)、(iii)ポリアミド酸溶液を貧溶媒中に展開して、ポリアミド酸を粉末化したのち、加熱する方法(再沈澱法)等が挙げられる。

【0049】前記(i)の方法は、通常、50~300℃の温度に加熱することにより行われる。その際、脱水閉環反応を促進するため、触媒として第三級アミン化合物、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族アミン類；N, N-ジメチルアニリン等の芳香族アミン類；ピリジン、キノリン、イソキノリン等の複素環式化合物等を、ポリアミド酸100重量部当たり、例えば10~400重量部添加することができる。また反応時に副生水の除去を容易とするため、ポリアミド酸溶液中に、水と共沸する溶媒、例えばトルエン、キシレン等の炭化水素を添加することもできる。

【0050】さらに(i)の変法として、ポリアミド酸溶液を適当な基材に、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等により塗布したのち加熱して、溶媒を除去しつつ脱水閉環することにより、ポリイミドフィルムを得ることができる。この場合の加熱温度は、通常、50~400℃であり、圧力は、常圧下でも減圧下でもよい。この方法は、前記基材として光導波路素子の基板を使用することにより、ノルボルナン系樹脂(b)膜が形成された基板を直接得ることができる利点を有する。

【0051】また前記(ii)の方法において、閉環剤としては、代表的には無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフロロ酢酸等の酸無水物が挙げられるが、塩化アセチル等の酸塩化物も使用することができる。この方法は、閉環剤を、ポリアミド酸100重量部当たり、例えば10~500重量部添加し、好ましくは0~200℃の温度で行われる。また、閉環剤を用いる場合も、前記(i)で挙げた第三級アミン化合物等を触媒として添加することができる。なお、閉環剤により脱水閉環させる場合は、閉環剤の種類によりイソイミド構造が多く生成されることもあるが、このイソイミド構造は、その後の加熱処理によって安定なイミド構造に転位する。

【0052】さらに前記(iii)の方法は、ポリアミド酸溶液を、例えば水、アルコール、炭化水素、エーテル等の貧溶媒中に展開し、ポリアミド酸を粉末状で取り出したのち、通常、300~400℃の温度で、固相加熱反応させることにより行われる。

【0053】ポリアミド酸の脱水閉環によりポリイミドが溶液として得られる場合は、該ポリイミド溶液から溶媒を蒸発除去し、あるいは該溶液を水、アルコール等の貧溶媒中に展開してポリイミドを凝固・粉末化すること



により、ポリイミドを固形状で取得することができる。

【0054】前記したようなノルボルナン系樹脂(B)は、溶剤に可溶であるので、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布方法により、膜状に容易に成形することができる。

【0055】第1発明において使用されるノルボルナン系樹脂(a)等のノルボルナン系樹脂(A)およびノルボルナン系樹脂(b)等のノルボルナン系樹脂(B)はともに、ノルボルナン骨格を有するとともに、主鎖に脂環族構造を有するものであるが、それらの主鎖の50~100重量%は脂環族構造でなければならない。主鎖中の脂環族構造の含有率は、好ましくは60~100重量%、さらに好ましくは70~100重量%、特に好ましくは80~100重量%である。主鎖中の脂環族構造が50重量%未満では、光伝送特性、耐熱性等についての第1発明の所期の効果を達成することが困難となる場合がある。

【0056】また、ノルボルナン系樹脂(A)およびノルボルナン系樹脂(B)の可視光から近赤外光までの波長、即ち約0.4~約0.8 $\mu$ mの波長に対する透過損失係数は、0.4dB/cm以下であり、好ましくは0.2dB/cm以下、さらに好ましくは0.1dB/cm以下、特に好ましくは0.05dB/cm以下である。光導波路材料としては透過損失係数が小さいほど好ましい。

【0057】ノルボルナン系樹脂(A)およびノルボルナン系樹脂(B)の透過損失係数は、ノルボルナン系単量体や共単量体、脂環式ジアミン等の樹脂原料の種類、主鎖中の脂環族構造の含有率等を変えることにより調節することができる。

【0058】また、ノルボルナン系樹脂(A)およびノルボルナン系樹脂(B)の可視光から近赤外光までの波長に対する屈折率は、1.4~1.7であり、好ましくは1.4~1.6である。

【0059】ノルボルナン系樹脂(A)およびノルボルナン系樹脂(B)の屈折率は、ノルボルナン系単量体や共単量体、脂環式ジアミン等の樹脂原料の種類、主鎖中の脂環族構造の含有率、樹脂の分子量等を変えることにより調節することができる。

【0060】また、ノルボルナン系樹脂(A)およびノルボルナン系樹脂(B)の対数粘度( $\eta_{inh}$ )は、通常、0.01~2.0dl/gの範囲にあるが、好ましくは0.3~1.5dl/gであり、さらに好ましくは0.3~1dl/g、特に好ましくは0.3~0.6dl/gである。ここで言う対数粘度( $\eta_{inh}$ )とは、ノルボルナン系樹脂(A)の場合はクロロホルム中で、またノルボルナン系樹脂(B)の場合はN-メチルピロリドン中で、ともに濃度0.5g/dl、温度30℃で測定されたものである。対数粘度( $\eta_{inh}$ )が0.1dl/g未満の場合、耐熱性、耐湿性、機械的強度等が不十分となるおそれがあり、一方2.0dl/gを超えると、成形加工性が低下する傾向を示

す。

【0061】ノルボルナン系樹脂(A)およびノルボルナン系樹脂(B)の対数粘度( $\eta_{inh}$ )は、主にそれらの分子量に関係する。したがって、これらの樹脂の対数粘度( $\eta_{inh}$ )は、前述したように、ノルボルナン系樹脂(A)の場合には、触媒の種類と濃度、重合温度、重合溶媒の種類と量、単量体濃度、分子量調節剤の種類と添加量等を制御することにより調節することができ、またノルボルナン系樹脂(B)の場合には、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸を調製する際の反応温度、反応系の含水率等を制御することにより調節することができる。

【0062】ノルボルナン系樹脂(A)およびノルボルナン系樹脂(B)の熱変形温度は、コア部に使用する樹脂については、150℃以上であることが好ましく、さらには、コア部に使用する樹脂とクラッド部に使用する樹脂との両者が150℃以上であることがより好ましい。

【0063】ノルボルナン系樹脂(A)およびノルボルナン系樹脂(B)の飽和吸水率は、1.8重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.2重量%以下、特に好ましくは0.8重量%以下である。

【0064】ノルボルナン系樹脂(A)およびノルボルナン系樹脂(B)のゲル含有率は、5重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1重量%以下である。

【0065】第1発明においては、ノルボルナン系樹脂(A)および/またはノルボルナン系樹脂(B)に対して、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-ジオキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン等の酸化防止剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2'-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤等を1種以上添加することができる。

【0066】第1発明の光導波路素子は、基板上に少なくともコア部を有し、好ましくはクラッド部をさらに有するものであるが、光導波路素子がコア部のみを有する場合、該コア部は、ノルボルナン系樹脂(A)および/またはノルボルナン系樹脂(B)から構成される。そして、光導波路素子がコア部とクラッド部とを有する場合は、コア部をノルボルナン系樹脂(A)および/またはノルボルナン系樹脂(B)から構成することが好ましく、さらには、コア部とクラッド部との両者をノルボルナン系樹脂(A)および/またはノルボルナン系樹脂(B)から構成することがより好ましい。

【0067】光導波路素子がコア部とクラッド部とを有する場合、コア部の屈折率はクラッド部のそれより高くなければならないが、コア部とクラッド部との屈折率の

差は、0.003以上であることが好ましく、0.01以上であることがさらに好ましい。なお、光導波路素子がコア部のみを有する場合は、該コア部周囲の低屈折率領域（例えば空気層）がクラッド部としての機能を果たすことになる。

【0068】コア部をノルボルナン系樹脂（A）および／またはノルボルナン系樹脂（B）から構成する場合、クラッド部を構成する樹脂としては、ノルボルナン系樹脂（A）および／またはノルボルナン系樹脂（B）のうち屈折率の小さいもの（例えば低分子量樹脂）、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、紫外線硬化型樹脂、熱硬化性樹脂、芳香族ポリイミド等を使用することができる。また、クラッド部のみをノルボルナン系樹脂（A）および／またはノルボルナン系樹脂（B）から構成する場合は、これらの樹脂として比較的屈折率の小さいものを使用し、コア部を構成する樹脂として、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、高純度シリコン樹脂等を使用することができる。さらに、コア部とクラッド部との両者をノルボルナン系樹脂（A）および／またはノルボルナン系樹脂（B）から構成する場合は、コア部とクラッド部とで屈折率の異なる樹脂を組合せて使用する。

【0069】光導波路素子において、コア部の幅は1～200μmが好ましく、さらに好ましくは5～50μmである。またコア部の高さは、5～50μmが好ましい。コア部の幅および高さの精度は、平均値の5%以下が好ましく、さらに好ましくは1%以下である。

【0070】図1に、典型的な光導波路素子の要部構造を例示する。ここで、1は基板、2はコア部、3および4はクラッド部である。かかる光導波路素子は、光機能素子間を接続するために使用され、一方の光機能素子の端末から送出された光は、光導波路素子のコア部2内を、例えばコア部2とクラッド部3、4との界面で全反射を繰り返しながら、他方の光機能素子端末へと伝播される。光導波路素子の形式は、平面型、ストリップ型、リッジ型、埋込み型等の適宜の形式をとることができる。

【0071】光導波路素子の基板材料は、特に限定されるものではなく、金属、半導体材料、セラミック、ガラス、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の適宜の材料を使用することができる。

【0072】第1発明の光導波路素子は、可視光から近赤外光領域、特に光通信に使用される波長領域における光伝送特性が極めて優れるのみならず、耐熱性、耐湿性、加工性等にも優れているので、光通信、光情報処理、光ディスプレイ、FA、自動車、飛行機等の幅広い分野における光集積回路用素子として極めて有用である。

【0073】次に、主に図2を参照して、第2発明の光導波路素子の製造方法について説明する。第2発明にお

いて、光導波路素子の少なくともコア部に使用される樹脂は、可視光から近赤外光までの波長、即ち約0.4～約0.8μmの波長に対する透過損失係数は、0.4dB/cm以下であり、好ましくは0.2dB/cm以下、さらに好ましくは0.1dB/cm以下、特に好ましくは0.05dB/cm以下である。また、該樹脂の可視光から近赤外光までの波長に対する屈折率は1.4～1.7であり、好ましくは1.4～1.6である。

【0074】このような樹脂としては、好ましくは、第1発明について記載したノルボルナン系樹脂（A）等の熱可塑性樹脂、ノルボルナン系樹脂（B）等のポリイミド樹脂等を挙げることができる。第2発明においては、これらの樹脂は少なくともコア部に使用されるが、さらにクラッド部にも使用することが好ましい。

【0075】第2発明の光導波路素子の製造方法は、フォトリソグラフィ技術を利用するものである。まず図2（イ）に示すように、基板1上に、コア部を形成する樹脂膜2'と放射線感応性材料からなる膜5とを順次形成する。この場合、予め基板1上にクラッド部3を形成し、その上にコア部を形成する樹脂膜2'を形成することが好ましく、また、基材1とクラッド部3との接着性を改善するため、基板表面にヘキサメチルジシラザン等によりプライマー処理を施しておくことが好ましい。これらのクラッド部3、コア部を形成する樹脂膜2'および放射線感応性材料からなる膜5の形成に際しては、これらの材料溶液を回転塗布、流延塗布、回転塗布等の塗布手段で塗布することが好ましく、特に回転塗布が好ましい。前記各材料溶液は、好ましくは、各膜の厚さに応じた適当濃度で溶媒に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターで濾過して調製される。

【0076】前記各材料溶液の好ましい濃度は、塗布方法により異なるが、コア部を形成する樹脂については、一般に0.5～100g/dl、特に好ましくは3～50g/dlであり、クラッド部材料については、一般に0.1～100g/dl、特に好ましくは3～50g/dlである。また放射線感応性材料の好ましい濃度は、一般に10～50g/dl、特に好ましくは30～40g/dlである。

【0077】ここで、コア部2を、例えばノルボルナン系樹脂（A）および／またはノルボルナン系樹脂（B）から構成する場合、これらの樹脂溶液の調製に使用する溶媒としては、例えば、ノルボルナン系樹脂（A）の場合は、第1発明においてノルボルナン系単量体のメタセシス重合に使用される溶媒が挙げられ、またノルボルナン系樹脂（B）の場合は、第1発明においてポリアミド酸溶液の調製に使用される溶媒が挙げられる。

【0078】次いで、図2（ロ）に示すように、前記放射線感応性材料からなる膜5に対して、所定パターン形状のマスキング6を介して放射線7を照射する。その後、予備焼成を行ったのち、シリル化処理および／またはゲルミル化処理を行うことにより、放射線感応性材料の放射

線照射部5'にシリル化剤および／またはゲルミル化剤を選択的に拡散・固定化させる。この、シリル化処理および／またはゲルミル化処理を行った状態は、模式的に図2(ハ)に示されている。次いで、反応性イオンエッチング処理を行って、図2(ニ)に示すように、所定パターン形状のコア部2を形成する。光導波路素子は、以上のようにして形成されたコア部2のみを有する形態でそのまま使用することもできるが、コア部2の形成後、図2(ホ)に示すように、さらにクラッド部4を形成することが好ましい。このクラッド部4は、その材料溶液を回転塗布、流延塗布、ロール塗布等により塗布することにより形成することが好ましく、特に回転塗布が好ましい。またクラッド部4の材料溶液も、所定材料を溶媒に溶解後、例えば孔径0.2μm程度のフィルターで濾過して調製することが好ましい。

【0079】また、クラッド部4をノルボルナン系樹脂(A)および／またはノルボルナン系樹脂(B)から構成する場合、これらの樹脂溶液の調製に使用する溶媒としては、例えば前記コア部2あるいはクラッド部3の場合について挙げた溶媒が挙げられる。

【0080】前記放射線感応性材料は、放射線照射後、シリル化処理および／またはゲルミル化処理および反応性イオンエッチングを行うことによりドライ現象することのできる樹脂であり、かかる材料としては、吸光係数が膜厚1μmで0.8〜3のものが好ましい。

【0081】このような放射線感応性材料としては、例えば(イ)ノボラック樹脂、ヒドロキシスチレン系樹脂等のフェノール性水酸基含有樹脂、これらの樹脂とポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)等の他の芳香族重合体との混合物等の樹脂成分とキノンジアジド化合物とからなる組成物、(ロ)前記フェノール性水酸基含有樹脂中のフェノール性水酸基をキノンジアジド化した樹脂(以下、「キノンジアジド化樹脂」という。)、(ハ)前記(イ)と(ロ)との混合物等を挙げることができる。

【0082】前記ノボラック樹脂は、1種以上のフェノール化合物と1種以上の脂肪族アルデヒドおよび／または芳香族アルデヒドとを、酸性触媒の存在下で重縮合することにより製造することができる。

【0083】前記フェノール化合物としては、フェノール類、ナフトール類等を挙げることができるが、これらのフェノール化合物は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等で置換されていてもよい。

【0084】フェノール化合物の具体例としては、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、アミルフェノール、ヘキシルフェノール、シクロヘキシルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、フェニルフェノール、キシレノール、トリメチルフェノール、カテコール、レゾ

ルシノール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、フロログルシノール、ヒドロキシジフェニル、ビスフェノールA、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールS、没食子酸、没食子酸エステル、クロロフェノール、プロモフェノール、ヨードフェノール等のフェノール類；1-ナフトール、アルキル-1-ナフトール、アルコキシ-1-ナフトール、2-ナフトール等のヒドロキシナフタリン類等を挙げることができる。

【0085】また、前記アルデヒドは、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等で置換されていてもよく、その具体例としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、α-フェニルプロピオンアルデヒド、β-フェニルプロピオンアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、メチルベンズアルデヒド、エチルベンズアルデヒド、プロピルベンズアルデヒド、ブチルベンズアルデヒド等が挙げられる。

【0086】前記ノボラック樹脂のうち好ましい樹脂は、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、アルキルフェノール類(例えばp-tert-ブチルフェノール、p-n-プロピルフェノール、p-エチルフェノール、オクチルフェノール等)とホルムアルデヒドとの重縮合生成物およびクレゾールまたはナフトールとベンズアルデヒドとの重縮合生成物等である。

【0087】次に、前記ヒドロキシスチレン系樹脂としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等で置換されていてもよいヒドロキシスチレン類の単独重合体または共重合体を挙げることができる。

【0088】前記ヒドロキシスチレン類の具体例としては、3-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシスチレン等のほか、アルキル-ヒドロキシスチレン、α-アルキル-ヒドロキシスチレン、β-アルキル-ヒドロキシスチレン等を挙げることができる。

【0089】前記ヒドロキシスチレン類と共重合することのできる単量体としては、例えばスチレン、アルキルスチレン、クロロスチレン、α-アルキルスチレン等のスチレンまたはその誘導体のほか、ビニルエーテル、ビニルエステル、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、(メタ)アクリル酸エステル、無水マレイン酸等を挙げることができる。

【0090】これらのヒドロキシスチレン系樹脂は、通常のアニオン重合、配位アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合等により製造することができる。また、ヒドロキシスチレン系樹脂は、そのフェノール性水酸基を適当な保護基で保護したヒドロキシスチレン類を重合し

たのち、前記保護基をフェノール性水酸基に変換することにより製造することもできる。この場合の保護基としては、フェノール性水酸基の水素原子をアルキル基、カルボニル基、シリル基、アシル基、スルホニル基等、より具体的には $t$ -ブチル基、 $t$ -ブトキシカルボニル基、トリメチルシリル基、ジメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、アセチル基、 $p$ -トルエンスルホニル基等で置換した基を挙げることができ、また、「Protective Groups in Organic Synthesis」(John Wiley and Sons, Inc.) (1981)に記載されている保護基を使用することもできる。

【0091】これらのヒドロキシスチレン系樹脂のうち好ましい樹脂は、4-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチル-3-ヒドロキシスチレンまたは $\alpha$ -メチル-4-ヒドロキシスチレンの単独重合体、4-ヒドロキシスチレン、 $\alpha$ -メチル-3-ヒドロキシスチレンおよび/または $\alpha$ -メチル-4-ヒドロキシスチレンと4-クロロスチレンとの共重合体等である。

【0092】第2発明においては、ノボラック樹脂およびヒドロキシスチレン系樹脂は、それぞれについて単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また、ノボラック樹脂とヒドロキシスチレン系樹脂とを併用することもできる。

【0093】前記フェノール性水酸基含有樹脂とともに使用されるキノンジアジド化合物としては、例えばレゾルシノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 4-ジヒドロキシフェニル- $n$ -ヘキシルケトン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル- $n$ -ヘキシルケトン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス( $p$ -ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2-ビス( $p$ -ヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸ラウリル-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 5-ジヒドロキシベンゾイル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、 $p$ -ビス(2, 5-ジヒドロキシベンゾイル)ベンゼン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル等を挙げることができる。これらのキノンジアジド化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。キノンジアジド化合物の配合

量は、樹脂成分100重量部当たり、通常、5~50重量部である。

【0094】また、前記キノンジアジド化樹脂は、フェノール性水酸基含有樹脂を、例えば1, 2-キノンジアジドスルホニルハライドにより、適当な反応溶媒中、塩基性縮合触媒を使用してエステル化することによって製造することができる。

【0095】前記1, 2-キノンジアジドスルホニルハライドとしては、例えば1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルブロミド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルブロミド、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニルブロミド等の1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニルハライド；および1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ベンゾキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ベンゾキノンジアジド-6-スルホニルクロリド、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルブロミド、1, 2-ベンゾキノンジアジド-5-スルホニルブロミド、1, 2-ベンゾキノンジアジド-6-スルホニルブロミド等の1, 2-ベンゾキノンジアジドスルホニルハライドを挙げることができる。これらのうち、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリドおよび1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリドが好ましい。これらの1, 2-キノンジアジドスルホニルハライドは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0096】キノンジアジド化樹脂において、1, 2-キノンジアジドスルホニルハライドによるエステル化率は、通常、エステル化前のフェノール性水酸基含有樹脂中のフェノール性水酸基の10~70%であり、好ましくは20~50%である。キノンジアジド化樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0097】放射線感応性材料には、シリル化促進剤および/またはゲルミル化促進剤、光酸発生剤等を増感剤として、例えば0.1~50重量%、特に5~30重量%となるように配合することが好ましい。

【0098】前記シリル化促進剤および/またはゲルミル化促進剤としては、例えば $N$ -メチロールサッカリン、 $N$ -(4'-ニトロベンゼンスルホニル)-4-ニトロアニリン、 $N$ -(3'-ニトロベンゼンスルホニル)-4-シアノアニリン、1-(1', 2'-ナフトジノンジアジド-5'-スルホニル)-1, 2, 4-トリアゾール、1-(1', 2'-ナフトジノンジアジド-5'-スルホニル)ピラゾール、 $N$ -(4'-ニトロベンゼンスルホニル)イミダゾール、 $N$ -(4'-メチルベンゼンスルホニル)イミダゾール、 $N$ -(ナフタレン-2-スルホニル)イミダゾール等を挙げることがで

きる。これらのシリル化促進剤および／またはゲルミル化促進剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0099】また、前記光酸発生剤は、放射線照射により、例えばリン酸、ヨウ素酸、硝酸、ジアゾ酸、ハロゲン化水素酸等の無機酸、またはスルホン酸、ニトロベンジルスルホン酸、シアノベンジルスルホン酸、ニトロベンジルカルボン酸、シアノベンジルカルボン酸、ニトロベンジルリン酸、シアノベンジルリン酸、ニトロベンジル硝酸、シアノベンジル硝酸等の有機酸を発生する化合物である。

【0100】このような光酸発生剤としては、例えばスルホニウム塩、ホスホニウム塩、ヨドニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩；ニトロベンジルハライド；ハロゲン化炭化水素；ニトロベンジルスルホン酸フェニル、ニトロベンジルスルホン酸ナフトル等のニトロベンジルスルホン酸エステル；シアノベンジルスルホン酸フェニル、シアノベンジルスルホン酸ナフトル等のシアノベンジルスルホン酸エステル；ニトロベンジルカルボン酸フェニル、ニトロベンジルカルボン酸ナフトル等のニトロベンジルカルボン酸エステル；シアノベンジルカルボン酸フェニル、シアノベンジルカルボン酸ナフトル等のシアノベンジルカルボン酸エステル；ニトロベンジルリン酸フェニル、ニトロベンジルリン酸ナフトル等のニトロベンジルリン酸エステル；シアノベンジルリン酸フェニル、シアノベンジルリン酸ナフトル等のシアノベンジルリン酸エステル；ニトロベンジル硝酸フェニル、ニトロベンジル硝酸ナフトル等のニトロベンジル硝酸エステル；シアノベンジル硝酸フェニル、シアノベンジル硝酸ナフトル等のシアノベンジル硝酸エステル等を挙げる30 ことができる。これらの光酸発生剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0101】さらに、放射線感応性材料には、必要に応じて、界面活性剤、染料、紫外線吸収剤、接着助剤、保存安定剤、消泡剤等の他の添加剤を配合することもできる。

【0102】前記放射線感応性材料は好ましくは溶液として使用されるが、該溶液の調製に使用される溶媒としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンジルエチルエーテル、1, 2-ジブトキシエタン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、ジメチルイミダゾリジノン等を挙げる40 ことができる。これらの溶媒

は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0103】放射線照射に際して使用される放射線には特に制限はなく、放射線感応性材料の組成、各添加剤の種類等に応じて、例えば可視光線、紫外線、KrFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を適宜に選択使用することができる。また、放射線量等の照射条件も、放射線感応性材料の組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

【0104】放射線照射後、シリル化処理および／またはゲルミル化処理に先立って、予備焼成を行う。その処理温度は、放射線感応性材料の組成、シリル化剤および／またはゲルミル化剤の種類等を考慮して、適宜選定されるが、通常、80℃以上、好ましくは100～250、さらに好ましくは120～200℃である。また処理時間は、通常、数秒～60分程度、好ましくは10秒～10分程度である。

【0105】次いで、シリル化処理および／またはゲルミル化処理を行う。これにより、放射線感応性材料の放射線照射部5'は、選択的にシリル化剤および／またはゲルミル化剤を吸収して反応するが、放射線非照射部は、放射線照射により形成された架橋構造のため、シリル化剤および／またはゲルミル化剤をほとんど吸収することができず、反応が強く抑制される結果、反応性イオンエッチングに対するネガ型潜像が形成されることになる。

【0106】前記シリル化剤としては、例えばテトラクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリメチルプロモシラン、トリメチルヨードシラン、トリフェニルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、1, 3-ビス(クロロメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、N-トリメチルシリルイミダゾール、N-トリメチルシリルアセトアミド、N-トリメチルシリルジメチルアミン、N-トリメチルシリルジエチルアミン、ヘキサメチルシランジアミン、N, O-ビス(トリエチルシリル)アセトイミド、N, N'-ビス(トリメチルシリル)尿素、N, N'-ジフェニル-N-(トリメチルシリル)尿素等を40 挙げる。特に好ましいシリル化剤は、ヘキサメチルジシラザンである。これらのシリル化剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0107】また、前記ゲルミル化剤としては、例えばビス(トリメチルゲルミル)アミン、ビス(ジメチルゲルミル)アミン、ビス(トリエチルゲルミル)アミン、ビス(ジエチルゲルミル)アミン、トリメチルクロロゲルマン、トリエチルクロロゲルマン、ジメチルジクロロゲルマン、メチルトリクロロゲルマン、テトラクロロゲ

ルマン、N-（ジメチルフェニルゲルミル）ジメチルアミン、N-（トリメチルゲルミル）ジメチルアミン、N-（トリメチルゲルミル）ジエチルアミン、N-（ジエチルフェニルゲルミル）ジメチルアミン、N-（トリメチルゲルミル）イミダゾール、N-（トリメチルゲルミル）アセトアミド、トリメチルシアノゲルマン、ジメチルシアノゲルマン、トリエチルシアノゲルマン、ジエチルシアノゲルマン等を挙げることができる。これらのゲルミル化剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0108】シリル化処理および／またはゲルミル化処理における処理温度は、放射線感応性材料の組成、シリル化剤および／またはゲルミル化剤の種類等を考慮して、適宜選定されるが、通常、80℃以上、好ましくは100～250℃、さらに好ましくは120～200℃である。また処理時間は、通常、数秒～60分程度、好ましくは10秒～10分程度である。

【0109】また、シリル化処理および／またはゲルミル化処理後、過剰のシリル化剤および／またはゲルミル化剤を、好ましくは減圧下で、蒸発除去することが好ましい。

【0110】前記のようにしてシリル化処理および／またはゲルミル化処理を行ったのち、例えば異方性酸素ガスプラズマ等により反応性イオンエッチング処理を行ってドライ現像し、所定パターンのコア部を形成する。この場合、放射線非照射部の表層にも多少シリル化層および／またはゲルミル化層が形成されることがあるので、必要に応じて、反応性イオンエッチング処理に先立って、例えばパーフルオロエタンプラズマ等による表層除去処理を行うこともできる。前記反応性イオンエッチング処理により、放射線感応性材料の放射線照射部5'の表層に酸化ケイ素層および／または酸化ゲルマニウム層が形成され、これらの層が、その下部に位置する樹脂膜への反応性イオンエッチングに対するバリヤーとなり、コア部が形成されることになる。ここで形成されるコア部の高さは、例えば回転塗布に用いるコア部材料の溶液の粘度を適切に制御することにより、前記1～200μmの範囲内で適宜調節することができる。

【0111】前記反応性イオンエッチング処理の処理は、マグネトロン方式のエッチング装置を用い、高周波出力1.0～1.7KW、酸素分圧0.2～0.6Paの条件で、基板を冷却しつつ行うことが好ましい。なお、基板冷却に際しては、基板温度を20～100℃程度に維持することが好ましい。

【0112】なお、放射線照射により生成したコア部2

表層の酸化ケイ素層および／または酸化ゲルマニウム層は、そのまま残存していても、実用上問題はない。

【0113】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

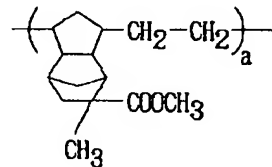
#### 実施例1

シリコン基板上に、下記ノルボルナン系樹脂(B1)からなるクラッド部(乾燥膜厚10μm)、下記ノルボルナン系樹脂(A1)からなる膜(乾燥膜厚10μm)および下記放射線感応性材料からなる膜(乾燥膜厚1μm)を、各材料の溶液を回転塗布し、乾燥することにより、順次形成した。次いで、マスクを介して、i線(波長365μm)を350mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で照射したのち、150℃で3分間、予備焼成を行った。次いで、シリル化剤としてヘキサメチルジシラザンを用い、160℃で1分間シリル化処理を行った。その後、酸素分圧0.4Paで13分間、酸素ガスプラズマによる反応性イオンエッチング処理を行って、高さ10μmおよび幅10±0.5μmのコア部を形成した。次いで、下記ノルボルナン系樹脂(B1)溶液を回転塗布して、コア部上部の乾燥膜厚が10μmのクラッド部を形成して、コア部とクラッド部との合計膜厚30μmの光導波路素子を得た。このようにして得られた光導波路素子の透過損失係数を、種々の波長について測定した。また比較のため、ポリメチルメタクリレート(PMMA)およびポリカーボネート(PC)についても、同様にして測定した。これらの測定結果を表1に示す。

【0114】ノルボルナン系樹脂(A1)

脂環族構造の含有率：61%、  
対数粘度( $\eta_{inh}$ )：0.78dl/g  
構造：

【化7】

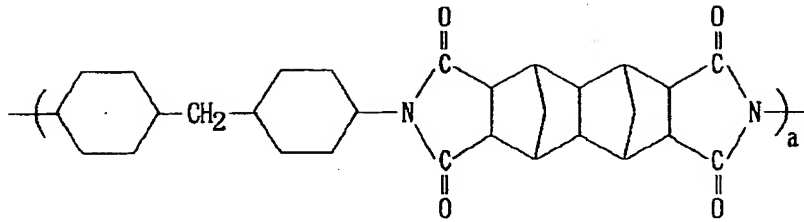


(但し、aは繰返し単位数である。)

【0115】ノルボルナン系樹脂(B1)

脂環族構造の含有率：78%、  
対数粘度( $\eta_{inh}$ )：0.71dl/g  
構造：

【化8】



(但し、aは繰返し単位数である。)

#### 【0116】放射線感応性材料

p-tertブチルフェノールとホルムアルデヒドとからなるノボラック樹脂のフェノール性水酸基の15%を1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリドでエステル化してなるキノンジアジド化樹脂100重量部およびN-メチロールサッカリン6重量部を、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解し、固形分濃度を30重量%に調整した溶液。

#### 【0117】実施例2

クラッド部を構成する樹脂としてポリメチルメタクリレートを用いた以外は、実施例1と同様にして得た光導波路素子の透過損失係数を、実施例1と同様にして測定した。測定結果を表1に示す。

#### 【0118】実施例3

基板として石英ガラスを、コア部を構成する樹脂としてノルボルナン系樹脂(B1)を、またクラッド部を構成する樹脂としてシリコン樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして得た光導波路素子の透過損失係数を、実施例1と同様にして測定した。測定結果を表1に示す。

#### 【0119】実施例4

ノルボルナン系樹脂(A1)およびノルボルナン系樹脂(B1)をプリズム状に成形し、最小偏角法を用いて、種々の波長における屈折率を測定した。また比較のため、ポリメチルメタクリレートおよびポリカーボネートについても、同様にして屈折率を測定した。これらの測定結果を表2に示す。

#### \*【0120】

【発明の効果】本発明における光導波路素子は、従来のものに比べて、可視光から近赤外光領域において極めて優れた光伝送特性を有し、特に光通信に利用される波長領域における光伝送特性が極めて優れるのみならず、耐熱性、耐湿性、加工性等も良好である。したがって、本発明によると、FA、輸送機関等を含めた幅広い分野における光通信・光情報処理のための光集積回路、光集積回路基板間等の信号伝送に好適な光導波路素子が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】典型的な光導波路素子の要部構造を例示する断面図である。

【図2】第2発明の光導波路素子の製造方法を説明する図である。

#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 コア部
- 2' コア部を形成する膜
- 3 クラッド部
- 4 クラッド部
- 5 放射線感応性材料
- 5' 放射線照射部
- 6 マスク
- 7 放射線

#### 【表1】

\*

表 1

波長(nm)	488	514	532	633	1064	1300	1550
実施例1	0.05	0.04	0.01	0.02	0.01	0.03	0.39
実施例2	0.05	0.04	0.01	0.02	0.01	0.03	0.40
実施例3	0.04	0.03	0.01	0.01	0.01	0.03	0.36
PMMA	0.29	0.33	0.28	0.23	0.28	0.27	0.74
PC	0.53	0.54	0.48	0.34	0.39	0.29	0.45

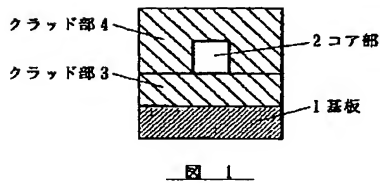
【表2】



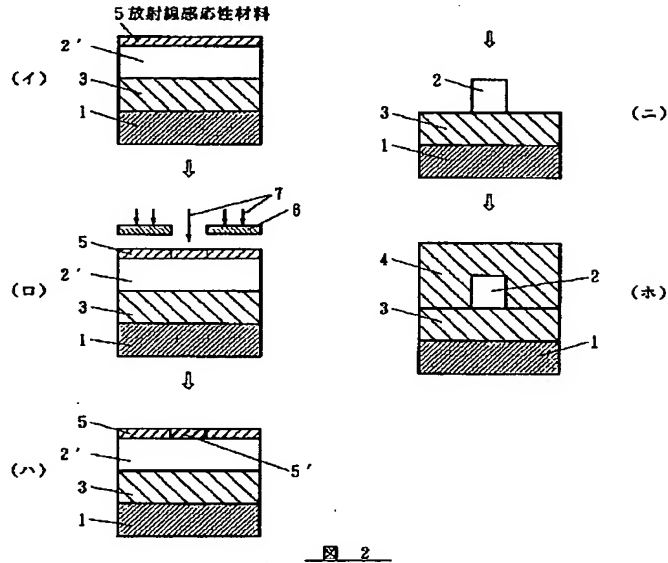
表 2

波長(nm)	488	514	532	633	1064	1300	1550
ノルボルナン系樹脂 (A1)	1.521	1.519	1.518	1.513	1.505	1.502	1.501
ノルボルナン系樹脂 (B1)	1.483	1.481	1.480	1.475	1.466	1.464	1.462
PMMA	1.503	1.502	1.500	1.496	1.487	1.483	1.488
PC	1.596	1.592	1.590	1.580	1.565	1.564	1.563

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年2月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】 また、ノルボルナン系樹脂(A)およびノルボルナン系樹脂樹脂(B)の可視光から近赤外光までの波長、即ち約0.4～約2μmの波長に対する透過損失係数は、0.4dB/cm以下であり、好ましくは0.2dB/cm以下、さらに好ましくは0.1dB/cm以下、特に好ましくは0.05dB/cm以下である。光導波路材料としては透過損失係数が小さいほど好ましい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正内容】

【0073】 次に、主に図2を参照して、第2発明の光導波路素子の製造方法について説明する。第2発明において、光導波路素子の少なくともコア部に使用される樹脂は、可視光から近赤外光までの波長、即ち約0.4～約2μmの波長に対する透過損失係数は、0.4dB/cm以下であり、好ましくは0.2dB/cm以下、さらに好ましくは0.1dB/cm以下、特に好ましくは0.05dB/cm以下である。また、該樹脂の可視光から近赤外光までの波長に対する屈折率は1.4～1.7であり、好ましくは1.4～1.6である。

、フロントページの続き

(72)発明者 森田 繁二

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内